

PAT-NO: JP02003091871A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003091871 A

BEST AVAILABLE COPY

TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: March 28, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIURA, YUJI	N/A
SUZUKI, EIKO	N/A
TASHIRO, HIROKO	N/A
MIZUTANI, MIKI	N/A
HARIGAI, MASATO	N/A
YUZURIHARA, HAJIME	N/A
ONAKI, NOBUAKI	N/A
KAGEYAMA, YOSHIYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001283908

APPL-DATE: September 18, 2001

INT-CL (IPC): G11B007/24, B41M005/26 , G11B007/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium which has a capacity equal to or higher than that of a DVD-ROM and is suitable for recording at 7 to 17 m/s which is the 2 to 5-times reproducing line speed of the DVD-ROM.

SOLUTION: 1) The optical information recording medium which is an optical information recording medium having at least a first thin-film layer (protective layer), phase transition optical recording material layer, second

thin-film layer (protective layer) and reflection layer on a substrate and capable of performing recording and reproducing by irradiation with a laser beam utilizing a reversible phase transition between the amorphous phase and crystalline phase of the recording material layer and in which the second thin-film layer is composed of a material essentially consisting of a Zr oxide.

2) The optical information recording medium, in which the second thin-film layer is composed of the material essentially consisting of the Zr oxide so as to have the property that the recording layer remains in the crystalline state at a rotating line speed below 16 m/s and the amorphous phase begins to appear within a range from 16 to 20 m/s when the recording medium is rotated at a specified line speed and is irradiated with the laser beam of intensity 8 to 15 times the intensity of reproduction power.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO

DERWENT-ACC-NO: 2003-434154

DERWENT-WEEK: 200341

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical information recording medium has base
carrying thin film protective layer, optical recording
layer containing phase transition material,
protective layer essentially containing zirconia and reflection
layer

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0283908 (September 18, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 2003091871 A</u>	March 28, 2003	N/A
008 G11B 007/24		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2003091871A	N/A	2001JP-0283908
September 18, 2001		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11B007/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003091871A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Optical information recording medium has thin film
protective layer
(I), optical recording layer containing phase transition material,
thin film
protective layer (II) and reflection layer on a transparent
substrate. Layer
(II) essentially contains zirconia. Recording and reproducing is
performed by
laser irradiation. The recording layer utilizes reversible phase
transition of
the amorphous and crystal phases.

USE - For computer or video sound recording.

ADVANTAGE - The recording medium has favorable recording mark formation ability. The crystallization speed of the recording layer is raised and recorded information can be easily erased. The recording medium records at a rate of 7-17 m/second and is 2-5 times the reproduction line speed of DVD-ROM.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the relationship between change in reflection rate and change in line speed. (Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: OPTICAL INFORMATION RECORD MEDIUM BASE CARRY THIN FILM PROTECT

LAYER OPTICAL RECORD LAYER CONTAIN PHASE TRANSITION
MATERIAL PROTECT LAYER ESSENTIAL CONTAIN ZIRCONIA REFLECT LAYER

DERWENT-CLASS: L03 P75 T03

CPI-CODES: L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01B1; T03-B01C5;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-115138

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2003-346569

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-91871

(P2003-91871A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 4	G 1 1 B 7/24	5 3 4 K 2 H 1 1 1
	5 1 1		5 1 1 5 D 0 2 9
	5 3 4		5 3 4 N 5 D 1 2 1
	5 3 5		5 3 5 G
	5 3 8		5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-283908(P2001-283908)

(22)出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 三浦 裕司

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 鈴木 栄子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

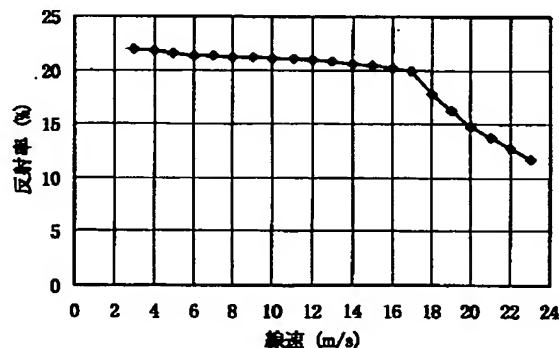
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体

(57)【要約】

【課題】 DVD-ROMと同等以上の容量を有し、D VD-ROMの再生線速の2～5倍速である7～17m /sでの記録に適した光情報記録媒体の提供。

【解決手段】 1) 基板上に少なくとも第1薄膜層(保護層)、相変化光記録材料層、第2薄膜層(保護層)、反射層を有しており、該記録材料層の非晶質相と結晶相との可逆的な相変化を利用して、レーザー光の照射により記録再生を行うことができる光情報記録媒体において、該第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体。2) 前記第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることにより、前記記録媒体を一定線速で回転させて再生パワーの8～15倍の強さのレーザー光を照射したとき、回転線速が16m/s未満では記録層は結晶状態のままであり、16～20m/sの範囲内で非晶質相が出現し始めるという物性を有することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に少なくとも第1薄膜層（保護層）、相変化光記録材料層、第2薄膜層（保護層）、反射層を有しており、該記録材料層の非晶質相と結晶相との可逆的な相変化を利用して、レーザー光の照射により記録再生を行うことができる光情報記録媒体において、該第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 前記第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることにより、前記記録媒体を一定線速で回転させて再生パワーの8～15倍の強さのレーザー光を照射したとき、回転線速が16m/s未満では記録層は結晶状態のままであり、16～20m/sの範囲内で非晶質相が出現し始めるという物性を有することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 Zr酸化物がZrO₂であることを特徴とする請求項1又は2記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 第2薄膜層がTiO₂を含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 第2薄膜層に占めるTiO₂の割合が5～30mol%である請求項4記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 第2薄膜層がZnSを含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 第2薄膜層に占めるZnSの割合が5～30mol%である請求項6記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 第2薄膜層がA（AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種）を含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項9】 第2薄膜層に占める前記Aの割合が2～20mol%である請求項8記載の光情報記録媒体。

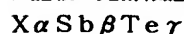
【請求項10】 第2薄膜層がTiO₂、ZnS、A（AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種）の少なくとも2種を含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項11】 第2薄膜層材料に占めるTiO₂、ZnS、A（AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種）の総量の割合が5～30mol%である請求項10記載の光情報記録媒体。

【請求項12】 第2薄膜層の厚さが4～20nmである請求項1～11の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項13】 第2薄膜層が、所定の薄膜層材料からなるターゲットを用いたスパッタリング法により設けられたものである請求項1～12の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項14】 相変化光記録材料層の構成原子全体を1として、原子比率90%以上が下記式で表される原子組成からなることを特徴とする請求項1～13の何れかに記載の光情報記録媒体。



（式中、Xは、In及び/又はGa、

α 、 β 、 γ は原子比率（%）を表し、以下の範囲にある。

$$1 \leq \alpha \leq 10, \quad 60 \leq \beta \leq 90, \quad \gamma = 100 - \alpha - \beta$$

【請求項15】 光記録材料層が更にAg及び/又はGeを含むことを特徴とする請求項14に記載の光情報記録媒体。

【請求項16】 反射層がAg又はAg合金からなることを特徴とする請求項1～15の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項17】 反射層の厚さが100～300nmであることを特徴とする請求項1～16の何れかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

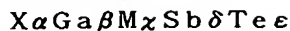
【発明の属する技術分野】本発明は、相変化型光情報記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来技術】半導体レーザービーム照射による情報の記録・再生及び消去が可能な光記録媒体には、熱を利用して磁化の反転を行い記録消去する光磁気記録方式と、結晶と非晶質の可逆的相変化を利用して記録消去する相変化型光記録方式がある。後者は単一ビームオーバーライトが可能であり、ドライブ側の光学系がより単純であることを特徴とし、コンピューター関連や映像音響に関する記録媒体として応用されている。記録材料としては、非晶質を形成し易く、また、繰り返し記録によっても組成偏析が起き難いことから、カルコゲンを中心とした各種化合物や共晶近傍付近の組成の合金などが使用されている。実用化されているものとしては、GeTeとSb₂Te₃の混合物、及びSb-Sb₂Te₃擬2元系共晶組成にAgやInを添加した系がある。特に後者は高感度でアモルファス部分の輪郭が明確であり高密度記録に適した材料である。特開平11-070738号公報（自社先願）においては、オーバーライト回数が高く、保存信頼性にも優れたAgInSbTe4元系材料の最適組成比及び最適層構成が示されている。また、Cr又はZrを添加することにより保存特性を更に向上させている。

【0003】相変化型光情報記録媒体は、今後、高密度画像記録への用途が拡大すると予想されるので、高速オーバーライトを実現する必要がある。そのためには融点近傍における結晶化速度の大きい記録材料が用いられる。Sb-Sb₂Te₃擬2元系共晶組成をベースにした記録材料の結晶化速度を向上させるためには、Sbの配合比を高くする方法、結晶化速度を向上させることが出来る元素を添加する方法などがある。例えば、特開2000-79761号公報（三菱化学）では、記録層として、次式で表される組成のものを使用することが記載

されている。



(式中、Xは、Ag、Au、Pd、Pt、Znのうちの少なくとも一種、Mは、Sn、Ge、Si、Pbのうちの少なくとも一種、

$$0.0 \leq \alpha \leq 0.1, 0.001 \leq \beta \leq 0.1, 0.01 \leq \gamma \leq 0.15, 0.5 \leq \delta \leq 0.7, 0.15 \leq \epsilon$$

$$\{ (SbxTe_{1-x})_y Ge_{1-y} \}_z M_{1-z} \quad (1)$$

(式中、xは0.7 \leq x \leq 0.9の範囲の数であり、yは0.8 \leq y $<$ 1の範囲の数であり、zは0.88 \leq z $<$ 1の範囲の数である。Mは、In及び/又はGaである。)

【0005】しかしながら、前記特開2000-79761号公報では、高々CD-ROMの6倍速程度(7.2~8.4m/s)の線速での記録再生消去に適した記録層を開示するものであり、これを元に、更に高速の記録再生消去を実現することは困難である。一方、前記特開2000-313170号公報では、記載された広い組成範囲から特定の組成を選択することにより、所望の結晶化速度を高めることができる可能性はあるが、結晶化速度が高まることにより非晶質形成能が低下してしまい、記録マークの形成が困難となる。そのため、消去特性(結晶化速度)と記録特性(非晶質形成能)の両立を図ることができず、結果的に、良好な記録特性を有する媒体を得ることは困難である。このように、更に高い線速である7~17m/sでの記録再生消去に適した光情報記録媒体とするためには、通常、消去時における記録層の結晶化速度を十分高めて消去特性を確保すると同時に、良好な記録マーク形成能を確保する必要がある。即ち結晶化と非晶質化という二律背反する性質を両立する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記二律背反する性質を両立させて、DVD-ROMと同等以上の容量を有し、DVD-ROMの再生線速の2~5倍速である7~17m/sでの記録に適した光情報記録媒体の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、次の1)~17)の発明によって解決される。

- 1) 透明基板上に少なくとも第1薄膜層(保護層)、相変化光記録材料層、第2薄膜層(保護層)、反射層を有しており、該記録材料層の非晶質相と結晶相との可逆的な相変化を利用して、レーザー光の照射により記録再生を行うことができる光情報記録媒体において、該第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることを特徴とする光情報記録媒体。
- 2) 前記第2薄膜層がZr酸化物を主成分とする材料で構成されていることにより、前記記録媒体を一定線速で回転させて再生パワーの8~15倍の強さのレーザー光※50

$$* \leq 0.4, 0.03 \leq \beta + \alpha \leq 0.25$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon = 1.0$$

【0004】また、特開2000-313170号公報(三菱化学)には、基板上に少なくとも相変化光記録層を有する光学的情報記録用媒体であって、該相変化光記録層として下記一般式(1)で表される組成のものを使用することが記載されている。

※を照射したとき、回転線速が16m/s未満では記録層は結晶状態のままであり、16~20m/sの範囲内で非晶質相が出現し始めるという物性を有することを特徴とする請求項1記載の光情報記録媒体。

3) Zr酸化物がZrO₂であることを特徴とする

1)又は2)記載の光情報記録媒体。

4) 第2薄膜層がTiO₂を含むことを特徴とする

1)~3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

5) 第2薄膜層に占めるTiO₂の割合が5~30mol%である4)記載の光情報記録媒体。

6) 第2薄膜層がZnSを含むことを特徴とする1)~3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

7) 第2薄膜層に占めるZnSの割合が5~30mol%である6)記載の光情報記録媒体。

8) 第2薄膜層がA(AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種)を含むことを特徴とする1)~3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

9) 第2薄膜層に占める前記Aの割合が2~20mol%である8)記載の光情報記録媒体。

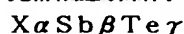
10) 第2薄膜層がTiO₂、ZnS、A(AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種)の少なくとも2種を含むことを特徴とする1)~3)の何れかに記載の光情報記録媒体。

11) 第2薄膜層材料に占めるTiO₂、ZnS、A(AはY₂O₃、MgO、CaO、希土類酸化物の少なくとも1種)の総量の割合が5~30mol%である10)記載の光情報記録媒体。

12) 第2薄膜層の厚さが4~20nmである1)~11)の何れかに記載の光情報記録媒体。

13) 第2薄膜層が、所定の薄膜層材料からなるターゲットを用いたスパッタリング法により設けられたものである1)~12)の何れかに記載の光情報記録媒体。

14) 相変化光記録材料層の構成原子全体を1として、原子比率90%以上が下記式で表される原子組成からなることを特徴とする1)~13)の何れかに記載の光情報記録媒体。



(式中、Xは、In及び/又はGa、 α 、 β 、 γ は原子比率(%)を表し、以下の範囲にある。

$$1 \leq \alpha \leq 10, 60 \leq \beta \leq 90, \gamma = 100 - \alpha - \beta$$

15) 光記録材料層が更にAg及び/又はGeを含む

ことを特徴とする14)に記載の光情報記録媒体。

16) 反射層がAg又はAg合金からなることを特徴とする1)~15)の何れかに記載の光情報記録媒体。

17) 反射層の厚さが100~300nmであることを特徴とする1)~16)の何れかに記載の光情報記録媒体。

【0008】以下、上記本発明について詳しく説明する。本発明者らは、DVD-ROMと同等以上の容量を有し、DVD-ROMの再生線速の2~5倍速である7~17m/sの記録に適した光情報記録媒体を開発するに当り、第1薄膜層(保護層)、記録層、第2薄膜層(保護層)、反射層の各々の材料及び膜厚を種々に変化させたディスクを作成し評価した結果、初期結晶化済みのディスクの線速を変化させて8~9mW程度の連続レーザー光を照射した場合に、線速が16~20m/sの範囲内で非晶質相の出現に伴う反射率の低下が見られる媒体が、比較的良好な特性を示すという知見を得て本発明を完成した。即ち、初期結晶化済みのディスクの線速を変化させて8~9mW程度の連続レーザー光を照射した場合、記録層は溶融するが、その後の冷却過程においては線速変化に伴って冷却速度が変化し、記録層が融点以下になるときの冷却速度が臨界冷却速度以上になるときに非晶質相が形成される。この非晶質相の形成は反射率をモニターすることによって判断することができる。図1に線速を変えた場合の反射率変化の例を示す。図1では17m/sを越えたところで反射率の急激な低下が見られるが、これはこの線速で冷却速度が臨界冷却速度以上になり非晶質相が形成されることを示している。線速が遅い場合には照射前よりも反射率が僅かに上昇する傾向が見られるが、これは溶融後に再結晶化が起こっているためである。なお、この例の場合、初期結晶化後のディスクの反射率は20%であった。

【0009】また、非晶質相が形成され始める線速は、照射するレーザーのパワーによって異なる。本発明者らが見出した条件によれば、再生パワーの8~15倍、好ましくは9~15倍の範囲内にあるパワー、更に好ましくは10~13倍のパワーを照射した場合に16~20m/sで非晶質相形成に伴う反射率低下が見られるディスクが、7~17m/sの記録には望ましい。これより低いパワーでも16~20m/sで同様な反射率低下が現れるようなディスクは、再生光安定性が悪く、10000回程度の再生でジッターが急激に上昇してしまう。また、これより高いパワーにおいて16~20m/sで同様な反射率低下が現れるディスクは、感度が悪く、記録パワー15mWでも十分なモジュレーションのとれた記録が出来ない。記録パワーを更に上げると良好な記録ができると考えられるが、現状の波長660nmのLDを用いたピックアップヘッドでは15mW以下で記録できることが望ましいので、実用には向かない。また、適切なパワーを照射した場合に反射率の急激な低下が16

m/sよりも遅い場合には、17m/sの記録は可能であるものの、良好な記録はできない。これは、オーバーライトによる消し残りが生じること、記録ストラテジはマーク間干渉までも考慮したパターンを生成しないことによる。また、適切なパワーを照射して20m/sより速くしても反射率の低下が見られない場合は、感度が悪くなってしまい、良好な記録ができない。

【0010】なお、以上の照射パワーと非晶質相出現に伴う反射率の低下が起こる線速との関係はピックアップヘッドや層構成を変えた場合にも成立する。例えば、波長405nm、NA(開口率)0.80のピックアップヘッドを用いて、基板上に反射層、第1薄膜層(保護層)、記録層、第2薄膜層(保護層)の順に成膜され、成膜面からレーザー光が照射されて記録再生する場合にも成立する。一方、記録材料の結晶化速度を高めたときには、記録材料の良好な非晶質形成を確保できるか否かという特性(記録特性)が問題となり、これに対しては記録材料の非晶質形成が容易となるように媒体の層構成を工夫する必要がある。非晶質形成が容易となるような理想的な媒体の層構成を考える上での一つの指針は、記録時に照射されたレーザー光による記録層の最高到達温度が高く(高感度化)、かつその後の冷却速度が大きくなる(臨界冷却速度の向上)層構成とすることである。

【0011】本発明では、第2薄膜層をZr酸化物を主成分とする材料で形成したことにより、上記指針に沿った状況を実現することができる。第2薄膜層は、記録時にレーザー光照射による記録層に加わった熱をこもらせて蓄熱する一方で、反射層に伝熱し、熱を逃がす役割を担うものであるが、Zr酸化物は熱伝導率の低い材料であるために、記録時にレーザー光照射による記録層の温度上昇が大きく、最高到達温度が高くなる。即ち、高感度化を図ることができる。ただ、第2薄膜層を低熱伝導率にすることは、上述の観点からは、ある程度、臨界冷却速度の低下を招くことも予想されるが、実際の媒体特性の評価などから本発明者らが得た知見によると、高感度化の効果の方が顕著にみられ、臨界冷却速度の低下は実際のところは確認されていない。ここで、Zr酸化物としては安定性の点からZrO₂が望ましい。また、第2薄膜層は少なくともTiO₂を含んでいることが好ましい。即ち、第2薄膜層はZrO₂とTiO₂との混合物又は固溶体とすることが好ましい。これにより、第2薄膜層の熱伝導率を更に下げることができ、結果として更なる高感度化を図ることができる。また、混合の効果により、繰り返し記録による熱衝撃によるクラックの発生、膜の結晶化等の変態を防止することができ、良好な繰り返し記録特性を実現することができる。

【0012】また、TiO₂は単体での屈折率の高いことから、混合させることにより第2薄膜層の屈折率を高くすることができる。これは第2薄膜層の光学的な役割を考えた場合には、光学膜厚(屈折率と膜厚の積)が増

すことに相当することから、第2薄膜層の厚さを薄くできる。一般に、本発明のZr酸化物を主成分とする第2薄膜層用のターゲットを用いてスパッタリングを行う場合、堆積速度が低いため、第2薄膜層の製膜時間が律速となった場合には生産タクトの上昇を招く恐れがあるが、前述の理由から第2薄膜層の厚さを薄くできるので、生産タクトの上昇を最小限に抑えることが可能である。なお、TiO₂の含有量は5～30mol%であることが望ましい。5mol%未満では所望の効果が得られず、30mol%を越えると、膜の安定性が低下したり、TiO₂が母相となってしまつて熱伝導率が上昇し高感度化が図れなくなるので好ましくない。

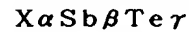
【0013】また、第2薄膜層はZnSを含んでいることが好ましい。即ち、第2薄膜層ZrO₂とZnSとの混合物又は固溶体とすることが好ましい。一般に、硫化物はスパッタリングによる堆積速度が大きいので、ZnSを混ぜることにより第2薄膜層の堆積速度を高くすることができる。一般に、本発明のZr酸化物を主成分とする第2薄膜層用のターゲットを用いてスパッタリングを行う場合、堆積速度が低いため、第2薄膜層の製膜時間が律速となった場合には生産タクトの上昇を招く恐れがあるが、ZnSを混ぜることにより堆積速度を高くして、こういった問題を回避することができる。なお、ZnSの含有量は5～30mol%であることが望ましい。5mol%未満では所望の効果が得られず、30mol%を越えると、膜の安定性が低下したり、ZnSが母相となってしまつて熱伝導率が上昇し高感度化が図れなくなるので好ましくない。

【0014】また、第2薄膜層は、Y₂O₃、CaO、MgO、希土類酸化物のうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。一般にこれらの物質の添加は、Zr酸化物を安定化し強靱化させることが知られているが、本発明では、光情報記録媒体の上部保護層としてのZr酸化物薄膜に、これらのうち少なくとも1種を添加することにより、繰返し記録による熱衝撃によるクラックの発生、膜の結晶化等の変態を防止することができ、良好な繰返し記録特性を実現することができる。なお、これらの物質の含有量は合計で2～20mol%とすることが望ましい。2mol%未満では所望の効果が得られず、20mol%を越えると、逆に膜の安定性が低下してしまうので好ましくない。

【0015】また、上記したZrO₂に対する種々の添加材料を第2薄膜層に同時に多種類添加することは、それぞれの効果を同時に得ることができるので好ましい。例えば、ZrO₂、TiO₂、Y₂O₃からなる薄膜層や、ZrO₂、ZnS、Y₂O₃からなる薄膜層などである。これらの場合、種々の添加材料の総添加量が第2薄膜層に占める割合は5～30mol%であることが望ましい。5mol%未満では所望の効果をj得ることが出来ず、30mol%を越えると膜の安定性の低下を招く

ので好ましくない。なお、第2薄膜層の膜厚は通常4～20nmとし、好ましくは4～15nmである。4nm未満では記録時にレーザー光照射による記録層に加わった熱を蓄熱できず感度が低下してしまい、20nmを越えると、冷却速度を確保できず好ましくない。本発明の第2薄膜層は反応スパッタ等により形成することも可能であるが、第2薄膜層形成時に記録材料が反応ガスに晒されて記録材料の特性が変化してしまう可能性があるため好ましくない。こうした観点から、所定の薄膜材料からなるターゲットを用いてスパッタリング法により形成することが好ましい。

【0016】次に、記録層について説明すると、本発明における相変化光記録材料層は、その原子比率で90%以上が次式で表されることを特徴とする。



(式中、Xは、In及び/又はGa、 α 、 β 、 γ は原子比率(%)を表し、以下の範囲にある。 $1\leq\alpha\leq10$ 、 $60\leq\beta\leq90$ 、 $\gamma=100-\alpha-\beta$)

上記組成範囲とすることにより、初期結晶化済みのディスクの線速を変化させて8～9mW程度の連続レーザー光を照射した場合に、線速が16～20m/sの範囲内で非晶質相の出現に伴う反射率の低下が見られる媒体とすることができ、必要十分な結晶化速度を確保することができる。

【0017】ここで、In及び/又はGaは、記録層の結晶化速度を向上させ高速オーバーライトを可能とする効果、及び結晶化温度を高めると共に保存安定性を向上させる効果を有している。このとき、Sb-Teに対するIn及び/又はGaの添加量は、1原子%より少ないと効果が現れず、10原子%を越えると、オーバーライト特性が悪くなったり、初期結晶化後の反射率が均一にならないなどの弊害がある。また、16～20m/sで反射率が急激に低下するようなディスクを作成するためには、In及び/又はGaとSb、Teの組成比を適切に調整する必要があるが、In及び/又はGaが1～10原子%の場合に、Sbを60～90原子%にすれば良好な特性を有するディスクが得られる。更に、(In及び/又はGa)-Sb-Teに対して、Geを添加すると保存安定性が一層向上し、Agを添加すると初期化が容易になる。ただし、添加されるAgやGeは、合計で10原子%より少なくする必要がある。これより多くなると記録感度及びオーバーライト特性の低下を招く。

【0018】次に、反射層について説明する。本発明において、反射層は、光反射層としての役割を果たす一方で、記録時にレーザー光照射により記録層に加わった熱を逃がす放熱層としての役割も担っている。非晶質マークの形成は、放熱による冷却速度により大きく左右されるため、反射層の選択は高線速対応媒体では特に重要である。本発明では、反射層を熱伝導率の非常に大きいAg又はAuを主成分とする合金としたことにより冷却速

度が大きくなり、良好な非晶質形成を実現することができ、反射層の厚さは100~300nmが望ましい。反射層の放熱能力は基本的には層の厚さに比例するので、100nm未満では冷却速度が低下し好ましくない。一方、300nmを越えると、材料コストの増大を招くので好ましくない。なお、反射層をAg又はAgを主成分とする合金とし、第2薄膜層に接して設ける場合であって、第2薄膜層がZnSを含む場合には、Agの硫化によるピンホールの発生を避けるために、両層の間に、SiC、SiN、GeN、ZrO₂などの硫黄を含まない層をバリア層として設けることが好ましい。

【0019】最後に第1薄膜層について説明する。本発明の第1薄膜層用材料としては、SiO_x、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、ZrO₂、Ta₂O₅等の金属酸化物；Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrN等の窒化物；ZnS、Ta₂S₅等の硫化物；SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrC等の炭化物が挙げられる。これらの材料は、単体で保護層として用いることができ、また、混合物として用いることもできる。混合物としては、例えば、ZnSとSiO_x、Ta₂O₅とSiO_xが挙げられる。これらの材料の物性としては、熱伝導率、比熱、熱膨張係数、屈折率及び基板材料や記録層材料との密着性等を考慮する必要があり、融点が高く、熱膨張係数が小さく、密着性がよいといったことが要求される。特に、第2の誘電体層は、繰返しオーバーライト特性を左右する。第1薄膜層の厚さは、50~250nmの範囲とし、75~200nmが好ましい。50nmより薄くなると、耐環境保護機能の低下、耐熱性低下、蓄熱効果の低下を招来し好ましくない。また、250nmより厚くなると、スパッタ法等による製膜過程において、膜温度の上昇により膜剥離やクラックが生じたり、記録時の感度の低下をもたらすので好ましくない。第2の誘電体層5の膜厚は、10~100nmの範囲とし、15~50nmが好ましい。10nmより薄いと、基本的に耐熱性が低下し好ましくない。100nmを越えると、記録感度の低下、温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下により繰返しオーバーライト特性が悪くなる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。DVD-ROMと再生互換性のある構造を有する光情報記録媒体（光ディスク）の基本的な構成は、直径12cm、厚さ0.6mm、トラックピッチ0.74μmの案内溝付きポリカーボネート基板上に、第1薄膜層（保護層）、記録層、第2薄膜層（保護層）、反射放熱層を設け、更に反射放熱層上に形成された有機保護膜を介して直径12cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート円盤を接着したものである。記録再生は、基板側からレーザー光を照射して行った。記録再生

の評価は、波長660nm、NA0.65のピックアップヘッドを用い、記録密度0.267μm/bit、EFM+変調方式にて行った。記録は線速7、12、17m/s、記録パワー13~15mW、バイアスパワー0.2mW、消去パワー6~8mWで、記録ストラテジは各ディスクや線速に合わせて最適化して行なった。再生は全て線速3.5m/s、パワー0.7mWで実施した。

【0021】実施例1

第1薄膜層として(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を厚さ60nm、記録層としてGe_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉を厚さ18nm、第2薄膜層としてZrO₂を厚さ14nm、反射層としてAgを厚さ140nm、各々スパッタにより成膜してディスク化した。このディスクを、口径1μm×100μmのレーザーを用いて、出力680mW、送り36μm、線速3m/sで初期結晶化した。この初期化したディスクに対し9mWの連続光を照射すると、17m/s以上の線速で反射率は急激に低下した。記録特性を評価したところ、各線速でジッターが8%台、モジュレーションも60%以上と良好な記録を行うことができた。また、オーバーライト5000回まではジッターの上昇が2%以内であり、モジュレーションに変化はなかった。再生光安定性は、0.8mW、100000回で、ジッターの上昇が2%であった。

【0022】実施例2

第1薄膜層として(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を厚さ60nm、記録層としてGe_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉を厚さ18nm、第2薄膜層として(ZrO₂)₈₀(TiO₂)₂₀を厚さ12nm、反射層としてAgを厚さ140nm、各々スパッタにより成膜してディスク化した。このディスクを、口径1μm×100μmのレーザーを用いて、出力680mW、送り36μm、線速3m/sで初期結晶化した。この初期化したディスクに対し9mWの連続光を照射すると、17m/s以上の線速で反射率は急激に低下した。記録特性を評価したところ、各線速でジッターが7%台、モジュレーションも65%以上であり、実施例1と比較して、更に良好な記録を行うことができた。これは第2薄膜層をZrO₂にTiO₂を添加したものとしたことにより、第2薄膜層の熱伝導率が低下し、記録感度が高まったためと考えられる。また、本実施例では、第2薄膜層の厚さを実施例1よりも薄くしたが、初期化後の反射率は実施例1の場合とほぼ同等であった。これはTiO₂添加により第2薄膜層の屈折率が大きくなったため、薄い膜でも実施例1と同等の光学膜厚（屈折率と膜厚との積）を確保できたためである。

【0023】実施例3

第1薄膜層として(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を厚さ60nm、記録層としてGe_{2.5}Ga_{6.5}Sb

11

72 Te19を厚さ18nm、第2薄膜層として(ZrO2)77(TiO2)20(Y2O3)3を厚さ12nm、反射層としてAgを厚さ140nm、各々スパッタにより成膜してディスク化した。このディスクを、口径1μm×100μmのレーザーを用いて、出力680mW、送り36μm、線速3m/sで初期結晶化した。この初期化したディスクに対し9mWの連続光を照射すると、17m/s以上の線速で反射率は急激に低下した。記録特性を評価したところ、各線速でジッターが7%台、モジュレーションも70%以上と良好な記録が行うことが出来た。また、オーバーライト20000回まではジッターの上昇が2%以内であり、モジュレーションに変化はなかった。再生光安定性は、0.8mW、100000回で、ジッターの上昇が2%であった。実施例2と比較して、オーバーライト回数が飛躍的に向上したが、これはY2O3の添加によりZrO2の強靱性が高まり、熱衝撃による膜の劣化が抑制されたためと考えられる。

【0024】実施例4

第1薄膜層として(ZnS)80(SiO2)20を厚さ60nm、記録層としてGe2.5Ga6.5Sb72Te19を厚さ18nm、第2薄膜層として(ZrO2)80(ZnS)20を厚さ14nm、反射層としてAgを厚さ140nm、各々スパッタにより成膜してディスク化した。このディスクを、口径1μm×100μmのレーザーを用いて、出力680mW、送り36μm、線速3m/sで初期結晶化した。この初期化したディスクに対し9mWの連続光を照射すると、17m/s以上の線速で反射率は急激に低下した。記録特性を評価したところ、各線速でジッターが8%台、モジュレーションも60%以上と良好な記録を行うことが出来、記録特性としては実施例1とほぼ同等なものが得られた。一方、第2薄膜層の堆積速度は実施例1よりも大きくなっていて、より短時間で媒体を作製することが可能であった。なお、ZrO2とZnSの比率をZnS無しから50mol%まで3mol%ステップで振ると、30mol%を越える辺りから、オーバーライト特性が徐々に低下した。また、5mol%未満では堆積速度の向上は見られず、ZnSの添加効果が殆どなかった。

【0025】実施例5

Agの膜厚を50nmから30nmステップで振った点以外は実施例3と全く同様にしてディスクを作製し、実施例3と同様の操作を行なって記録特性を評価したとこ

12

ろ、100~300nmの範囲で変調度の増大が見られると共に、各線速でのジッターは7%台、モジュレーションも70%以上が得られた。

【0026】実施例6~9

記録層組成を次のように変更した点以外は実施例3と全く同様にしてディスクを作製し、実施例3と同様の操作を行なって記録特性を評価したところ、何れも実施例3とほぼ同等の結果が得られた。

実施例6… Ge3Ga3Sb75Te19、

10 実施例7… Ge3Ga7Sb71Te19、

実施例8… Ag1Ge2Ga6Sb72Te19、

実施例9… Ge2In3Ga3Sb72Te20

【0027】実施例10~12

実施例3の第2薄膜層材料におけるY2O3を、MgO(実施例10)、CaO(実施例11)、CeO2(実施例12)に変えた点以外は、実施例3と同様にして光ディスクを作製し評価を行なったところ、実施例3と同等の結果が得られた。

【0028】比較例1

第2薄膜層として(ZnS)80(SiO2)20を厚さ20nm製膜した点以外は実施例1と同様にして光ディスクを作製した。このディスクに対し、9mWの連続光を照射すると、17m/s以上の線速で反射率は急激に低下した。しかし、記録特性を評価したところ、各線速でジッターが10%を越えてしまい、またモジュレーションも50%以下であって、まともな記録を行うことが出来なかった。これは恐らく(ZnS)80(SiO2)20の熱伝導率が、ZrO2を主成分とする第2薄膜層に比べて大きくなっていて、記録時に照射されたレーザー光による記録層の最高到達温度が低くなり、記録層の結晶化速度の向上に伴う非晶質形成能の低下を防ぐことが出来なかったためと考えられる。

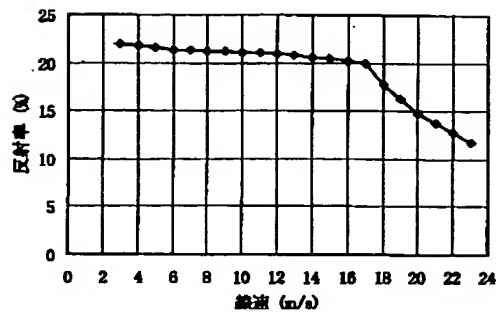
【0029】

【発明の効果】本発明によれば、記録層の結晶化速度を十分高めて消去特性を確保すると同時に、良好な非晶質記録マーク形成能を確保できるため、結晶化と非晶質化という二律背反する性質を両立させることができる。その結果、DVD-ROMと同等以上の容量を有し、DVD-ROMの再生線速の2~5倍速である7~17m/sでの記録に適した光情報記録媒体を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】線速を変えた場合の反射率変化の例を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テーム(参考)
G 1 1 B	7/24		G 1 1 B 7/24	5 3 8 F
B 4 1 M	5/26			5 3 1
G 1 1 B	7/26	5 3 1	B 4 1 M 5/26	X
(72)発明者 田代 浩子		(72)発明者 小名木 伸晃		
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		
会社リコー内		会社リコー内		
(72)発明者 水谷 未来		(72)発明者 影山 喜之		
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		
会社リコー内		会社リコー内		
(72)発明者 針谷 真人		F ターム(参考) 2H111 EA04 EA23 FA11 FA12 FA14		
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		FA16 FA25 FA27 FB05 FB09		
会社リコー内		FB17 FB21 FB30 GA03		
(72)発明者 議原 肇		5D029 JA01 LA14 LA15 LA17 LB07		
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式		MA13 MA14		
会社リコー内		5D121 AA04 EE03		

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a phase change type light information record medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are a magneto-optic-recording method which performs magnetic reversal and carries out record elimination using heat, and a phase change mold optical recording method which carries out record elimination using a crystal and an amorphous reversible phase change in the optical recording medium in which the record, the informational playback, and informational elimination by semi-conductor laser-beam exposure are possible. The latter is characterized by single beam over-writing being possible and the optical system by the side of a drive being more simple, and is applied as a record medium about computer relation or image sound. Since it is easy to form an amorphous substance and a presentation segregation cannot break out easily due to repeat record as a record ingredient, the various compounds centering on chalcogen, the alloy of the presentation near near the eutectic, etc. are used. The mixture of GeTe and Sb₂Te₃ and the system which added Ag and In of Sb-Sb₂Te₃ pseudo-2 yuan to the system eutectic presentation are one of those are put in practical use. Especially the latter is clear in the profile of an amorphous part at high sensitivity, and is an ingredient suitable for high density record. In JP,11-070738,A (its company prior), the count of over-writing is high and the optimal presentation ratio and the optimal lamination of the AgInSbTe system ingredient of 4 yuan excellent also in preservation dependability are shown. Moreover, the preservation property is further raised by adding Cr or Zr.

[0003] Since it is expected that the application to high density image recording will expand a phase change type light information record medium from now on, it is necessary to realize high-speed over-writing, and, for that purpose, the large record ingredient of a crystallization rate [/ near the melting point] is used. In order to raise the crystallization rate of the record ingredient which used the system eutectic presentation of Sb-Sb₂Te₃ pseudo-2 yuan as the base, there are an approach of making the compounding ratio of Sb high, the approach of adding the element which can raise a crystallization rate, etc. For example, using the thing of the presentation expressed with a degree type as a recording layer is indicated by JP,2000-79761,A (Mitsubishi Chemical).

X_{alpha}G_{beta}M_{chi}Sb_{delta}Te_{epsilon} (the inside of a formula, and X -- the inside of Ag, Au, Pd, Pt, and Zn -- at least -- a kind and M -- the inside of Sn, germanium, Si, and Pb -- at least -- a kind, 0.0<=alpha<=0.1, 0.001<=beta<=0.1, 0.01<=chi<=0.15, 0.5<=delta<=0.7, 0.15<=epsilon<=0.4, and 0.03 <= beta+chi <=0.25 alpha+beta+chi+delta+epsilon=1.0)

[0004] Moreover, it is the medium for optical information record which has a phase change optical recording layer at least on a substrate, and using the thing of the presentation expressed with the following general formula (1) as this phase change optical recording layer is indicated by JP,2000-313170,A (Mitsubishi Chemical).

[(SbXTe_{1-X}) YGe_{1-Y}] ZM_{1-Z} (1)

(x are the number of the range of 0.7<=x<=0.9 among a formula, y is the number of the range of

$0.8 \leq y < 1$, and z is the number of the range of $0.88 \leq z < 1$.) M is In and/or Ga.

[0005] however -- said JP,2000-79761,A -- at most -- the recording layer suitable for record playback elimination with the linear velocity of about (7.2 - 8.4 m/s) 6X of CD-ROM is indicated, and it is difficult to realize high-speed record playback elimination further based on this. On the other hand, in said JP,2000-313170,A, although a desired crystallization rate may be able to be raised by choosing a specific presentation from the indicated large presentation range, when a crystallization rate increases, amorphous organization potency falls and formation of a record mark becomes difficult. Therefore, it is difficult to obtain the medium which cannot aim at coexistence of an elimination property (crystallization rate) and a recording characteristic (amorphous organization potency), but has a good recording characteristic as a result. Thus, in order to consider as the optical information record medium suitable for record playback elimination by 7 which is still higher linear velocity - 17 m/s, while raising enough the crystallization rate of the recording layer at the time of elimination and usually securing an elimination property, it is necessary to secure good record mark organization potency. That is, it needs to be compatible in the property of crystallization and amorphous-izing which carries out an antinomy.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention reconciles the above-mentioned property which carries out an antinomy, has the capacity more than DVD-ROM and an EQC, and aims at offer of the optical information record medium suitable for record by 7 which is 2-5X of the playback linear velocity of DVD-ROM - 17 m/s.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is solved by the following invention of 1-17.

1) Have the 1st thin film layer (protective layer), the phase change material-for-optical-recording layer, the 2nd thin film layer (protective layer), and the reflecting layer at least on the transparence substrate, and use the reversible phase change of the amorphous phase of this record ingredient layer, and a crystal phase. The optical information record medium characterized by consisting of ingredients with which this 2nd thin film layer uses Zr oxide as a principal component in the optical information record medium which can perform record playback by the exposure of laser light.

2) By consisting of ingredients with which said 2nd thin film layer uses Zr oxide as a principal component When said record medium is rotated with fixed linear velocity and the laser light of 8 to 15 times as much strength as playback power is irradiated, It is the optical information record medium according to claim 1 with which a recording layer is still a crystallized state in less than 16m/[in s], and rotation linear velocity is characterized by having the physical properties that an amorphous phase begins to appear within the limits of 16 - 20 m/s.

3) 1 characterized by Zr oxide being ZrO_2 , or an optical information record medium given in two.

4) An optical information record medium given in any of 1-3 which are characterized by the 2nd thin film layer containing TiO_2 they are.

5) The optical information record medium given in four the given percentage of TiO_2 occupied in the 2nd thin film layer is 5-30-mol%.

6) An optical information record medium given in any of 1-3 which are characterized by the 2nd thin film layer containing ZnS they are.

7) The optical information record medium given in six the given percentage of ZnS occupied in the 2nd thin film layer is 5-30-mol%.

8) An optical information record medium given in any of 1-3 which are characterized by the 2nd thin film layer containing A (at least one sort of AY_2O_3 , MgO and CaO, and a rare earth oxide) they are.

9) The optical information record medium given in eight the given percentage of said A occupied in the 2nd thin film layer is 2-20-mol%.

10) An optical information record medium given in any of 1-3 which are characterized by the 2nd thin film layer containing at least two sorts of TiO_2 , ZnS, and A (at least one sort of AY_2O_3 , MgO and CaO, and a rare earth oxide) they are.

11) The optical information record medium given in ten the given percentage of the total amount of

TiO₂, ZnS, and A (at least one sort of AY₂O₃, MgO and CaO, and a rare earth oxide) which are occupied into the 2nd thin film layer ingredient is 5-30-mol%.

12) An optical information record medium given in any of 1-11 whose thickness of the 2nd thin film layer is 4-20nm they are.

13) An optical information record medium given in any of 1-12 which are prepared by the sputtering method using the target with which the 2nd thin film layer consists of a predetermined thin film layer ingredient they are.

14) An optical information record medium given in any of 1-13 which set the whole configuration atom of a phase change material-for-optical-recording layer to 1, and are characterized by 90% or more of rates of an atomic ratio consisting of atomic composition expressed with the following type they are. $X\alpha\beta\gamma$ (among a formula, X expresses the rate of an atomic ratio (%), and In, and/or Ga, alpha, beta and gamma have it in the following range.)

$1 \leq \alpha \leq 10$ $60 \leq \beta \leq 90$ $\gamma = 100 - \alpha - \beta$

15) An optical information record medium given in 14 characterized by a material-for-optical-recording layer containing Ag and/or germanium further.

16) An optical information record medium given in any of 1-15 which are characterized by a reflecting layer consisting of Ag or an Ag alloy they are.

17) An optical information record medium given in any of 1-16 which are characterized by the thickness of a reflecting layer being 100-300nm they are.

[0008] Hereafter, above-mentioned this invention is explained in detail. In developing the optical information record medium which this invention persons have the capacity more than DVD-ROM and an EQC, and fitted record of 7 which is 2-5X of the playback linear velocity of DVD-ROM - 17 m/s as a result of creating and evaluating the disk to which various the ingredients and thickness of the 1st thin film layer (protective layer), a recording layer, the 2nd thin film layer (protective layer), and a reflecting layer were looked like [disk], and were changed When the linear velocity of a disk [finishing / initial crystallization] was changed and about 8-9mW continuation laser light was irradiated, the knowledge that the medium by which decline in the reflection factor accompanying [in linear velocity] the appearance of an amorphous phase at within the limits of 16-20m/s is seen showed a comparatively good property was acquired, and this invention was completed. That is, when the linear velocity of a disk [finishing / initial crystallization] is changed and about 8-9mW continuation laser light is irradiated, a recording layer is fused, but in a subsequent cooling process, a cooling rate changes with linear velocity change, and an amorphous phase is formed when a cooling rate in case a recording layer becomes below the melting point becomes more than a critical cooling rate. Formation of this amorphous phase can be judged by acting as the monitor of the reflection factor. The example of the reflection factor change at the time of changing linear velocity into drawing 1 is shown. Although the rapid decline in a reflection factor is seen in drawing 1 in the place beyond 17 m/s, this shows that a cooling rate becomes with this linear velocity more than a critical cooling rate, and an amorphous phase is formed. Although the inclination for a reflection factor to rise slightly rather than exposure before is seen when linear velocity is slow, this is because recrystallization has taken place after melting. In addition, in the case of this example, the reflection factor of the disk after initial crystallization was 20%.

[0009] Moreover, the linear velocity in which an amorphous phase begins to be formed changes with power of the laser to irradiate. According to the conditions which this invention persons found out, the power of playback power which has eight to 15 times within the limits of nine to 15 times preferably, and the disk with which the reflection factor fall accompanying amorphous phase formation is seen by 16 - 20 m/s when 10 to 13 times as many power as this is irradiated still more preferably are desirable to record of 7 - 17 m/s. A disk with which the reflection factor fall with the same said of power lower than this at 16 - 20 m/s appears will have bad playback light stability, and a jitter will go up rapidly by the playback it is [playback] about 10000 times. Moreover, the disk with which the same reflection factor fall appears in 16 - 20 m/s in power higher than this has bad sensibility, and cannot perform record which was able to take sufficient modulation even record power 15mW. Since it is desirable that it is

recordable by 15mW or less with the pickup head using LD with a present wavelength of 660nm although it is thought that good record can be performed when record power is raised further, it is not fit for practical use. Moreover, good record cannot be performed, although record of 17 m/s is possible when suitable power is irradiated, and the rapid decline in a reflection factor is slower than 16 m/s. It is because record strategy does not generate [the thing which depend this on over-writing and which it erases and the remainder produces, and] the pattern taken into consideration to interference between marks. Moreover, even if it irradiates suitable power and makes it quicker 20m /than s, when decline in a reflection factor is not seen, sensibility worsens and good record cannot be performed.

[0010] In addition, the relation between the above exposure power and the linear velocity to which decline in the reflection factor accompanying an amorphous phase appearance takes place is materialized also when a pickup head and lamination are changed. For example, using the wavelength of 405nm, and the pickup head of NA (numerical aperture)0.80, membranes are formed on a substrate in order of a reflecting layer, the 1st thin film layer (protective layer), a recording layer, and the 2nd thin film layer (protective layer), laser light is irradiated from a membrane formation side, and also when carrying out record playback, it is materialized. On the other hand, when the crystallization rate of a record ingredient is raised, it is necessary to devise the lamination of a medium so that the property (recording characteristic) whether good amorphous formation of a record ingredient is securable may pose a problem and amorphous formation of a record ingredient may become easy to this. One guide when considering the lamination of an ideal medium by which amorphous formation becomes easy is that the highest attainment temperature of the recording layer by the laser light irradiated at the time of record considers as the lamination to which a subsequent cooling rate becomes large (improvement in a critical cooling rate) highly (high-sensitivity-izing).

[0011] In this invention, the situation of having met the above-mentioned guide is realizable by having formed the 2nd thin film layer with the ingredient which uses Zr oxide as a principal component. While it is made filled with the 2nd thin film layer at the time of record and it carries out accumulation of the heat which joined the recording layer by laser light exposure at it, although the role which carries out heat transfer to a reflecting layer, and misses heat is borne, since Zr oxide is an ingredient with low thermal conductivity, the temperature rise of the recording layer by laser light exposure is large at the time of record, and the highest attainment temperature becomes high at it. That is, high sensitivity-ization can be attained. However, although causing the fall of a critical cooling rate from an above-mentioned viewpoint to some extent is also expected, according to the knowledge which this invention persons acquired from evaluation of an actual medium property etc., the direction of the effectiveness of high-sensitivity-izing is seen notably, and the place where the fall of a critical cooling rate is actual is not checked for making the 2nd thin film layer into low-thermal conductivity. Here, as a Zr oxide, the point of stability to ZrO₂ is desirable. Moreover, as for the 2nd thin film layer, it is desirable that TiO₂ is included at least. That is, as for the 2nd thin film layer, it is desirable to consider as the mixture or the solid solution of ZrO₂ and TiO₂. Thereby, the thermal conductivity of the 2nd thin film layer can be lowered further, and further high sensitivity-ization can be attained as a result. Moreover, according to mixed effectiveness, the transformation of generating of the crack by the thermal shock by repeat record, membranous crystallization, etc. can be prevented, and a good repeat recording characteristic can be realized.

[0012] Moreover, TiO₂ can make high the refractive index of the 2nd thin film layer by making it mix from the refractive index in a simple substance being high. Since this is equivalent to optical thickness (product of a refractive index and thickness) increasing when the optical role of the 2nd thin film layer is considered, it can make thickness of the 2nd thin film layer thin. When performing sputtering generally using the target for the 2nd thin film layers which uses Zr oxide of this invention as a principal component, since the rate of sedimentation is low, when the film production time amount of the 2nd thin film layer becomes rate-limiting, there is a possibility of causing a rise of a production baton, but since thickness of the 2nd thin film layer can be made thin from the above-mentioned reason, it is possible to suppress a rise of a production baton to the minimum. In addition, as for the content of TiO₂, it is desirable that it is [5-30 mol] %. Since membranous stability cannot fall, or TiO₂ serves as a host

phase, thermal conductivity rises and it becomes impossible to attain high sensitivity-ization when desired effectiveness is not acquired but 30-mol% is exceeded, it is not desirable less than [5mol%]. [0013] Moreover, as for the 2nd thin film layer, it is desirable that ZnS is included. That is, it is desirable to consider as mixture or the solid solution with the 2nd thin film layers ZrO₂ and ZnS. Generally, since the rate of sedimentation by sputtering is large, a sulfide can make high the rate of sedimentation of the 2nd thin film layer by mixing ZnS. Although there is a possibility of causing a rise of a production baton when the film production time amount of the 2nd thin film layer becomes rate-limiting since the rate of sedimentation is low when performing sputtering generally using the target for the 2nd thin film layers which uses Zr oxide of this invention as a principal component, by mixing ZnS, the rate of sedimentation can be made high and such problems can be avoided. In addition, as for the content of ZnS, it is desirable that it is [5-30 mol] %. Since membranous stability cannot fall, or ZnS serves as a host phase, thermal conductivity rises and it becomes impossible to attain high sensitivity-ization when desired effectiveness is not acquired but 30-mol% is exceeded, it is not desirable less than [5mol%].

[0014] Moreover, as for the 2nd thin film layer, it is desirable that at least one sort in Y₂O₃, CaO and MgO, and a rare earth oxide is included. Generally, although making Zr oxide stabilize and toughen is known, by this invention, by adding at least one sort among these, addition of these matter can prevent the transformation of generating of the crack by the thermal shock by repeat record, membranous crystallization, etc. to Zr oxide thin film as an up protective layer of an optical information record medium, and can realize a good repeat recording characteristic to it. In addition, as for the content of these matter, it is desirable to consider as 2-20-mol% in total. If desired effectiveness is not acquired but 20-mol% is exceeded, since membranous stability will fall conversely, it is not desirable less than [2mol%].

[0015] Moreover, since each effectiveness can be acquired to coincidence, it is desirable to carry out variety addition of the various charges of add-in material to above-mentioned ZrO₂ at coincidence at the 2nd thin film layer. For example, they are the thin film layer which consists of ZrO₂, TiO₂, and Y₂O₃, ZrO₂, ZnS, the thin film layer that consists of Y₂O₃, etc. As for the rate that the total addition of the various charges of add-in material occupies in the 2nd thin film layer in these cases, it is desirable that it is [5-30 mol] %. Since the fall of membranous stability will be caused if desired effectiveness cannot be acquired but 30-mol% is exceeded, it is not desirable less than [5mol%]. In addition, the thickness of the 2nd thin film layer usually sets to 4-20nm, and is 4-15nm preferably. If the accumulation of the heat which joined the recording layer by laser light exposure in less than 4nm at the time of record cannot be carried out, but sensibility falls and 20nm is exceeded, a cooling rate cannot be secured and it is not desirable. Although forming by reactive sputtering etc. is also possible, since a record ingredient is exposed to reactant gas at the time of the 2nd thin film stratification and the property of a record ingredient may change, the 2nd thin film layer of this invention is not desirable. It is desirable to form by the sputtering method from such a viewpoint using the target which consists of a predetermined thin film material.

[0016] Next, if a recording layer is explained, the phase change material-for-optical-recording layer in this invention will be characterized by expressing 90% or more with a degree type at the rate of an atomic ratio.

XalphaSbbetaTegamma (among a formula, X expresses the rate of an atomic ratio (%), and In, and/or Ga, alpha, beta and gamma have it in the following range.) $1 \leq \alpha \leq 10$ $60 \leq \beta \leq 90$ $\gamma = 100 - \alpha - \beta$

When the linear velocity of a disk [finishing / initial crystallization / by considering as the above-mentioned presentation range] is changed and about 8-9mW continuation laser light is irradiated, linear velocity can consider as the medium by which decline in the reflection factor accompanying the appearance of an amorphous phase is seen within the limits of 16 - 20 m/s, and required sufficient crystallization rate can be secured.

[0017] Here, In and/or Ga have the effectiveness of raising preservation stability while raising the effectiveness which the crystallization rate of a recording layer is raised and enables high-speed over-

writing, and crystallization temperature. If fewer than 1 atom %, effectiveness will not show up, but an over-writing property worsens or the addition of In [as opposed to Sb-Te at this time] and/or Ga has the evil of the reflection factor after initial crystallization not becoming homogeneity, when 10 atom % is exceeded. Moreover, in order to create a disk with which a reflection factor falls rapidly by 16 - 20 m/s, it is necessary to adjust appropriately the presentation ratio of In and/or Ga and Sb, and Te but, and when In and/or Ga are one to 10 atom %, if Sb is made into 60 - 90 atom %, the disk which has a good property will be obtained. Furthermore, to (In and/or Ga)-Sb-Te, if germanium is added, preservation stability will improve further, and initialization will become easy if Ag is added. However, it is necessary to make in total Ag and germanium which are added fewer than 10 atom %. If it increases more than this, the fall of record sensibility and an over-writing property will be caused.

[0018] Next, a reflecting layer is explained. In this invention, while a reflecting layer plays a role of a light reflex layer, it is also bearing a role of a heat dissipation layer which misses the heat which joined the recording layer by laser light exposure at the time of record. Since formation of an amorphous mark is greatly influenced by the cooling rate by heat dissipation, selection of a reflecting layer is important by especially the medium corresponding to high linear velocity. In this invention, by having used the reflecting layer as the alloy which uses very large Ag or Ag of thermal conductivity as a principal component, a cooling rate becomes large and good amorphous formation can be realized. The thickness of a reflecting layer has desirable 100-300nm. Since the heat dissipation capacity of a reflecting layer is proportional to the thickness of a layer fundamentally, it falls [a cooling rate] in less than 100nm and is not desirable. On the other hand, if 300nm is exceeded, since increase of ingredient cost will be caused, it is not desirable. In addition, it is the case where use a reflecting layer as the alloy which uses Ag or Ag as a principal component, and it is prepared in contact with the 2nd thin film layer, and when the 2nd thin film layer contains ZnS, in order to avoid generating of the pinhole by sulfuration of Ag, it is desirable to prepare the layer which does not contain sulfur, such as SiC, SiN, GeN, and ZrO₂, as a barrier layer among both layers.

[0019] Finally the 1st thin film layer is explained. as the charge of the 1st thin film layer material of this invention -- sulfide [of nitride; ZnS(s), such as metallic-oxide; Si₃N₄ of SiO_x, ZnO, SnO₂ and aluminum 2O₃, TiO₂ and In 2O₃, MgO and ZrO₂, and Ta₂O₅ grade, and AlN TiN, BN, ZrN, and TaS₄ grade]; -- carbide, such as SiC, TaC, and B₄ C, WC, TiC, and ZrC, is mentioned. These ingredients can be alone used as a protective layer, and can also be used as mixture. As mixture, ZnS, SiO_x, and Ta 2O₅ and SiO_x are mentioned, for example. It is necessary to take into consideration adhesion with thermal conductivity, the specific heat, a coefficient of thermal expansion, a refractive index and a substrate ingredient, or a recording layer ingredient etc., the melting point is high as physical properties of these ingredients, a coefficient of thermal expansion is small, and it is required that adhesion is good. Especially the 2nd dielectric layer influences a repeat over-writing property. Thickness of the 1st thin film layer is made into the range of 50-250nm, and its 75-200nm is desirable. It invites the fall of a environmental protection-proof function, a heat-resistant fall, and the fall of the accumulation effectiveness and is not desirable if it becomes thinner than 50nm. Moreover, in the film production process by a spatter etc., if it becomes thicker than 250nm, since film exfoliation and a crack arise by the rise of film temperature or the fall of the sensibility at the time of record is brought about, it is not desirable. The thickness of the 2nd dielectric layer 5 considers as the range of 10-100nm, and its 15-50nm is desirable. Thermal resistance falls and is not fundamentally desirable if thinner than 10nm. If 100nm is exceeded, an over-writing property will worsen repeatedly by the fall of the fall of record sensibility, the film exfoliation by the temperature rise, deformation, and heat dissipation nature.

[0020]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although an example and the example of a comparison explain this invention concretely. The fundamental configuration of DVD-ROM and the optical information record medium (optical disk) which has structure with playback compatibility prepares the 1st thin film layer (protective layer), a recording layer, the 2nd thin film layer (protective layer), and a reflective heat dissipation layer on 0.6mm in the diameter of 12cm, and thickness, and a track pitch 0.74micrometer polycarbonate substrate with a guide rail, and pastes up a

polycarbonate disk with a diameter [of 12cm], and a thickness of 0.6mm through the organic protective coat further formed on the reflective heat dissipation layer. Record playback was performed by irradiating laser light from the substrate side. Evaluation of record playback was performed in the recording density of 0.267micrometers/bit, and an EFM+ modulation technique using the wavelength of 660nm, and the pickup head of NA0.65. Records were linear velocity 7 and 12, 17 m/s, 13-15mW [of record power], and bias power 0.2mW, and 6-8mW of elimination power, and record strategy was optimized according to each disk or linear velocity, and was performed. All playbacks were carried out by linear velocity [of 3.5m/s], and power 0.7mW.

[0021] As the example 1 1st thin film layer (ZnS), by using 80 (SiO₂) 20 as 60nm in thickness, and a recording layer, ZrO₂ was formed by 14nm in thickness as 18nm in thickness, and the 2nd thin film layer, Ag was respectively formed by the spatter 140nm in thickness as a reflecting layer, and germanium_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉ was disk-ized. This disk was crystallized the first stage using aperture 1micrometerx100micrometer laser by the output of 680mW, 36 micrometers of delivery, and linear velocity 3 m/s. When 9mW continuation light was irradiated to this initialized disk, the reflection factor fell rapidly with the linear velocity of 17 or more m/s. When the recording characteristic was evaluated, the jitter was able to perform record also with as good base of 8% and modulation as 60% or more with each linear velocity. Moreover, the rise of a jitter is less than 2%, and change did not have 5000 over-writing in modulation. Playback light stability was 0.8mW and 100000 times, and the rise of a jitter was 2%.

[0022] As the example 2 1st thin film layer (ZnS), by using 80 (SiO₂) 20 as 60nm in thickness, and a recording layer, 80 (TiO₂) 20 were formed by 12nm in thickness as 18nm in thickness, and the 2nd thin film layer (ZrO₂), Ag was respectively formed by the spatter 140nm in thickness as a reflecting layer, and germanium_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉ was disk-ized. This disk was crystallized the first stage using aperture 1micrometerx100micrometer laser by the output of 680mW, 36 micrometers of delivery, and linear velocity 3 m/s. When 9mW continuation light was irradiated to this initialized disk, the reflection factor fell rapidly with the linear velocity of 17 or more m/s. When the recording characteristic was evaluated, the jitter also of the base of 7% and modulation is 65% or more in each linear velocity, and still better record was able to be performed as compared with the example 1. By having added TiO₂ to ZrO₂, the thermal conductivity of the 2nd thin film layer falls the 2nd thin film layer, and this is considered because record sensibility increased. Moreover, in this example, although thickness of the 2nd thin film layer was made thinner than an example 1, the reflection factor after initialization was almost equivalent to the case of an example 1. Since the refractive index of the 2nd thin film layer became large by TiO₂ addition, this is because optical thickness (product of a refractive index and thickness) also with the thin film equivalent to an example 1 was securable.

[0023] As the example 3 1st thin film layer (ZnS), by using 80 (SiO₂) 20 as 60nm in thickness, and a recording layer, 77 (TiO₂) 20(Y₂O₃) 3 were formed by 12nm in thickness as 18nm in thickness, and the 2nd thin film layer (ZrO₂), Ag was respectively formed by the spatter 140nm in thickness as a reflecting layer, and germanium_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉ was disk-ized. This disk was crystallized the first stage using aperture 1micrometerx100micrometer laser by the output of 680mW, 36 micrometers of delivery, and linear velocity 3 m/s. When 9mW continuation light was irradiated to this initialized disk, the reflection factor fell rapidly with the linear velocity of 17 or more m/s. When the recording characteristic was evaluated, the record with a jitter as good [the base of 7% and modulation] as 70% or more was able to carry out with each linear velocity. Moreover, the rise of a jitter is less than 2%, and change did not have 20000 over-writing in modulation. Playback light stability was 0.8mW and 100000 times, and the rise of a jitter was 2%. Although the count of over-writing improved by leaps and bounds as compared with the example 2, the toughness of ZrO₂ increases by addition of Y₂O₃, and since degradation of the film by the thermal shock was controlled, this is considered.

[0024] As the example 4 1st thin film layer (ZnS), by using 80 (SiO₂) 20 as 60nm in thickness, and a recording layer, 80 (ZnS) 20 were formed by 14nm in thickness as 18nm in thickness, and the 2nd thin film layer (ZrO₂), Ag was respectively formed by the spatter 140nm in thickness as a reflecting layer, and germanium_{2.5}Ga_{6.5}Sb₇₂Te₁₉ was disk-ized. This disk was crystallized the first stage using

aperture 1micrometerx100micrometer laser by the output of 680mW, 36 micrometers of delivery, and linear velocity 3 m/s. When 9mW continuation light was irradiated to this initialized disk, the reflection factor fell rapidly with the linear velocity of 17 or more m/s. When the recording characteristic was evaluated, the jitter could perform record also with as good base of 8% and modulation as 60% or more with each linear velocity, and the thing almost equivalent to an example 1 as a recording characteristic was obtained. It was possible for the rate of sedimentation of the 2nd thin film layer to have been larger than an example 1, and to have produced a medium more on the other hand, for a short time. In addition, when the ratio of ZrO₂ and ZnS was shaken at the 3mol% step to ZnS non-deer 50-mol%, side Rika et al. and the over-writing property exceeding 30-mol% fell gradually. Moreover, the improvement in the rate of sedimentation was not found and did not almost have the addition effectiveness of ZnS less than [5mol%].

[0025] The disk was produced completely like the example 3 except the point which shook the thickness of example 5Ag at 30nm [50nm to] step, and when the same actuation as an example 3 was performed and the recording characteristic was evaluated, while increase of a modulation factor was seen in 100-300nm, as for the jitter in each linear velocity, 70% or more was obtained also for the base of 7%, and modulation.

[0026] Except the point of having changed the example 6 - 9 recording-layer presentation as follows, the disk was produced completely like the example 3, and when the same actuation as an example 3 was performed and the recording characteristic was evaluated, the result with all almost equivalent to an example 3 was obtained.

Example 6 -- germanium₃Ga₃Sb₇₅Te₁₉, example 7 -- germanium₃Ga₇Sb₇₁Te₁₉, example 8 -- Ag₁germanium₂Ga₆Sb₇₂Te₁₉, example 9 -- germanium₂In₃Ga₃Sb₇₂Te₂₀ [0027] Except the point of having changed Y₂O₃ in the 2nd thin film layer ingredient of ten to example 12 example 3 into MgO (example 10), CaO (example 11), and CeO₂ (example 12), when evaluated by producing an optical disk like an example 3, the result equivalent to an example 3 was obtained.

[0028] The optical disk was produced like the example 1 except the point which produced 80 (SiO₂) 20 20nm in thickness as the example of comparison 1 2nd thin film layer (ZnS). When 9mW continuation light was irradiated to this disk, the reflection factor fell rapidly with the linear velocity of 17 or more m/s. However, when the recording characteristic was evaluated, the jitter exceeded 10% with each linear velocity, and modulation is also 50% or less and honest record was not able to be performed. Probably (ZnS), the thermal conductivity of 80 (SiO₂) 20 is large compared with the 2nd thin film layer which uses ZrO₂ as a principal component, the highest attainment temperature of the recording layer by the laser light irradiated at the time of record becomes low, and this is considered because the fall of the amorphous organization potency accompanying improvement in the crystallization rate of a recording layer was not able to be prevented.

[0029]

[Effect of the Invention] Since good amorphous record mark organization potency is securable while according to this invention raising the crystallization rate of a recording layer enough and securing an elimination property, the property of crystallization and amorphous-izing which carries out an antinomy can be reconciled. Consequently, it has DVD-ROM and the capacity more than equivalent, and the optical information record medium suitable for record by 7 which is 2-5X of the playback linear velocity of DVD-ROM - 17 m/s can be offered.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
 - ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - ☐ FADED TEXT OR DRAWING
 - ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
 - ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
 - ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
 - ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
 - ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
 - ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
 - ☐ OTHER:
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.